

2003年 7月28日

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04160

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/028
B41C 1/055 501

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 後藤 孝浩

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書
【発明の名称】 感光性組成物
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) バインダーポリマー、(B) 重合性化合物、(C) 赤外吸収剤、及び、(D) 光又は熱によりラジカルを発生する化合物を含有し、製膜したときの膜の酸価が 0.15 mmol/g 以上 0.8 mmol/g 以下であることを特徴とする赤外線感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、赤外線の露光により硬化し得る光重合性組成物に関し、詳細には、ネガ型平版印刷版原版の記録層として好適な赤外線感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、コンピュータのデジタルデータから直接製版するシステムが種々開発されており、例えば、青色又は緑色の可視光を発光するレーザーを用い露光する光重合系の画像記録材料は、アルゴンレーザー等に感応性であり、光重合開始系を利用した高感度な直接製版が可能である点、光重合により硬化した塗膜の強靱さによる高耐刷性を達成し得る平版印刷版の記録層として注目されている。

例えば、アルゴンレーザー等の可視レーザーに感応する光重合開始系を利用したレーザー刷版としては、支持体としてのアルミニウム板上に、付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物と光重合開始剤、さらに所望により用いられる有機高分子結合剤、熱重合禁止剤等からなる光重合性組成物層を設け、更にその上に重合を阻害する酸素の遮断層を設けたものが用いられている。これらの光重合性平版印刷版は、所望の画像を露光して露光部分を重合硬化させ、未露光部をアルカリ水溶液で除去する（現像）ことにより、画像を得るものである。

【0003】

近年におけるレーザーの発展は目ざましく、特に波長 760 nm から 1200 nm の赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーは、高出力かつ小型の

ものが容易に入手できるようになっている。コンピューター等のデジタルデータから直接製版する際の記録光源として、これらのレーザーは非常に有用である。このため、前記したような実用上有用な、感光波長が760 nm以下の可視光域にある多くの感光性記録材料に加えて、これらの赤外線レーザーで記録可能な材料が開発されている。

赤外光に選択的に感光するものとしては、露光部のアルカリ水溶液に対する溶解性が増大するポジ型画像記録材料と露光部が硬化してアルカリ水溶液に対する溶解性が低下するネガ型画像記録材料が知られている。ポジ型画像記録材料としては、ノボラック樹脂の相変化を利用したものが知られているが（例えば、特許文献1参照。）、耐傷性が悪く取り扱い性に問題があった。一方、耐傷性に優れたネガ型画像記録材料としては、赤外線吸収剤とオニウム塩と重合性化合物とを含有する、画像形成時のプレヒート不要な記録層をもつ画像記録材料が開示されている（例えば、特許文献2参照。）。この技術によれば、プレヒートを行わなくてもある程度の耐刷性が得られるものの、非画像部の汚れ防止性の観点ではなお改良すべき点があり、また、さらなる耐刷性の向上が望まれているのが現状である。

【0004】

【特許文献1】

特開平9-43847号公報

【特許文献2】

特開2001-133969公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、赤外線レーザーによる硬化性に優れ、コンピューター等のデジタルデータから直接記録可能なネガ型平版印刷版原版の記録層として有用であり、且つ、その分野への適用において耐刷性と非画像部の汚れ性の双方に優れ、高画質の画像を形成しうる赤外線感光性組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

この課題は下記手段によって達成された。すなわち、本発明は以下の通りである。

(A) バインダーポリマー、(B) 重合性化合物、(C) 赤外吸収剤、(D) 光又は熱によりラジカルを発生する化合物からなり、製膜した膜の酸価が 0.15 mmol/g 以上 0.8 mmol/g 以下であることを特徴とする赤外線感光性組成物。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の赤外線感光性組成物は、支持体上に塗設された画像記録層として好適に使用され、赤外線感光性組成物を製膜した際の膜の酸価が 0.15 mmol/g 以上 0.8 mmol/g 以下であることを要する。

本発明における膜の酸価とは、その膜に含有される酸性基を有する化合物の酸価をもとに、「酸性基を有する化合物の質量と酸価の積の合計」を「膜の固形分質量」で割った計算値のことを指す。酸性基を有する化合物の酸価は、以下の中和滴定により測定した値を用いる。

中和滴定の方法を示す。(酸性基を有する化合物/MFG/水 = $0.1 \text{ g}/54 \text{ ml}/6 \text{ ml}$) の混合物を 0.1 N の NaOH 水溶液によりビュレットで中和滴定する。pH測定には、東亜電波工業社製 pHメーター (HM-26S) を使用した。酸価は、化合物 1 g の中和に必要とした NaOH のモル量として求めた。

膜の酸価が 0.15 mmol/g 未満の場合は現像不良を生じやすく、画像記録材料に用いた場合の非画像部の汚れが悪化する。一方、膜の酸価が 0.8 mmol/g より大きい場合には、赤外線照射による効果せいが低下し、画像記録材料に用いた場合、画像形成ができないか、もしくは耐刷性が悪化する。膜の酸価は好ましくは 0.15 mmol/g 以上 0.6 mmol/g 以下、より好ましくは 0.2 mmol/g 以上 0.5 mmol/g 以下である。

【0008】

本発明で言う膜の酸価は、前記したようにその膜に含有される酸性基を有する

化合物に依存し、したがって、組成物中の (A) バインダーポリマーの酸性基の含有量および (B) 重合性化合物の酸性基の含有量で決定される。以下に本発明のバインダーポリマーについて説明する。

【0009】

[(A) バインダーポリマー]

本発明の赤外線感光性組成物には、形成する記録層の皮膜特性向上などの目的で、バインダーポリマーを使用する。バインダーとしては線状有機高分子を用いることが好ましい。ここで用いられる線状有機高分子の主鎖は特に限定されないが、好ましい主鎖構造を有する高分子としては、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニル、ポリスチレン、ポリ (メタ) アクリル、及びノボラック系の高分子が挙げられる。より好ましくはポリスチレン、ポリ (メタ) アクリルである。

【0010】

本発明に用いられるバインダーポリマーとしてはラジカル重合性基を有するバインダーポリマーが好ましい。ここでバインダーポリマーが有するラジカル重合性基としてはラジカル重合可能な不飽和 2 重結合を有する基であれば特に限定はない。

導入可能なラジカル重合性基の好ましい例としては、 α -置換メチルアクリル基 $[-OC(=O)-C(-CH_2Z)=CH_2]$ 、 Z =ヘテロ原子から始まる炭化水素基]、アクリル基、メタクリル基、アリル基、スチリル基が挙げられ、この中でも特に好ましくは、アクリル基、メタクリル基を挙げることができる。

またバインダーポリマー中のラジカル重合性基の含有量 (ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和 2 重結合の含有量は、ポリマー 1 g あたり、好ましくは 0.1~10.0 mmol、より好ましくは 1.0~7.0 mmol、最も好ましくは 2.0~5.0 mmol である。0.1 mmol より低いと硬化性が低く、感度が低下する傾向にあり、10.0 mmol より大きいものは、それ自体が不安定な化合物となり、組成物の保存安定性が低下する傾向にある。

【0011】

本発明における (A) バインダーポリマーとしてはアルカリ可溶性基を有する

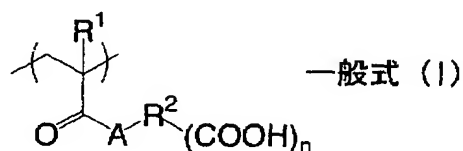
線状有機ポリマーを用いることができる。バインダーポリマー中のアルカリ可溶性基の含有量（中和滴定による酸価）は、ポリマー 1 g あたり、好ましくは 0.1 ~ 3.0 mmol、より好ましくは 0.2 ~ 2.0 mmol である。0.1 mmol より低いと現像時に析出してカスを発生しやすくなり、3.0 mmol より大きいと、得られた皮膜の親水性が高くなり、耐刷性が劣化する傾向がある。

【0012】

アルカリ可溶性基はアルカリにより解離する酸性基であれば特に限定はないが、好ましくはカルボン酸基をアルカリ可溶性基として用いる場合であり、最も好ましくは下記一般式（I）で表される構造を有するカルボン酸基をアルカリ可溶性基として用いる場合である。

【0013】

【化1】



【0014】

ここで、一般式（I）中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は原子数 4 ~ 30 の連結基であり炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子から構成されるものであれば特に限定はない。カルボキシル基は同一ユニット中に複数含まれてもよいが、好ましくは 1 ~ 3 個（ $n = 1 \sim 3$ ）、より好ましくは 1 個（ $n = 1$ ）である（ただし、 n は整数）。Aは酸素原子または $-\text{NR}^3-$ を表し、 R^3 は水素原子または炭素数 1 ~ 10 の 1 価の炭化水素基を表す。

【0015】

バインダーポリマーの重量平均分子量は、好ましくは 2000 ~ 100 万であり、より好ましくは、1 万 ~ 30 万、最も好ましくは、2 万 ~ 20 万である。分子量が 2000 より小さいと皮膜性が低下し耐刷性が劣化する傾向にあり、分子量が 100 万以上では塗布溶剤に溶解しにくく均一な塗布膜の形成が困難となる

また、バインダーポリマーのガラス転移点 (T_g) は好ましくは $70 \sim 300$ °C、より好ましくは $80 \sim 250$ °C、最も好ましくは $90 \sim 200$ °C である。 70 °C より低いと保存安定性が低下し耐刷性が低下する傾向にあり、 300 °C を超えるとラジカル移動性が低下して感度が低下する傾向にある。

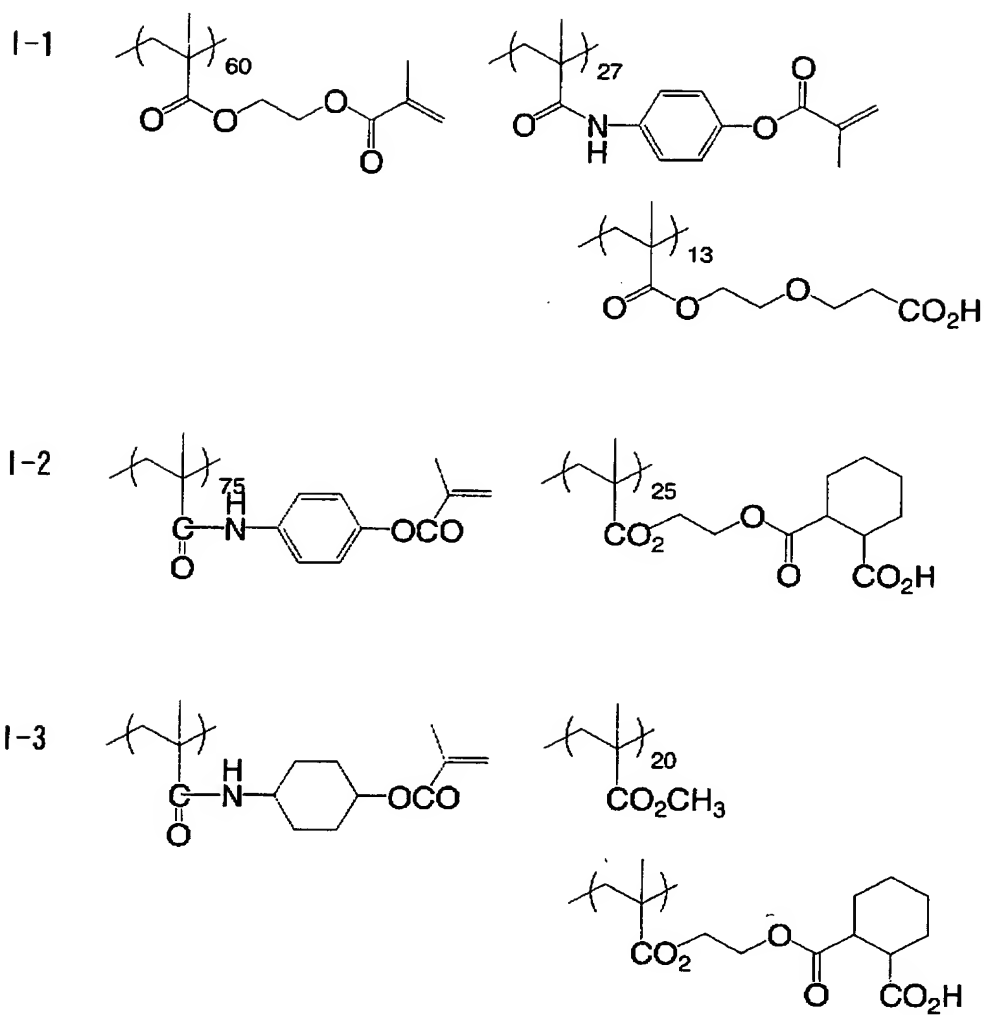
バインダーポリマーは上記ガラス転移点を高めるためにアミド基及びイミド基を有することが好ましく、特にメタクリルアミド及びメタクリルアミド誘導体を含有することが好ましい。

【0016】

以下に、本発明において好適なバインダーポリマーの具体例〔(I-1) ～ (I-9)〕を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

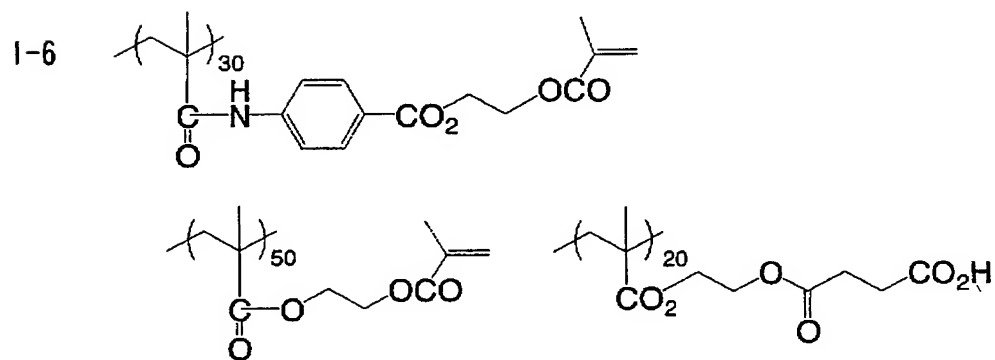
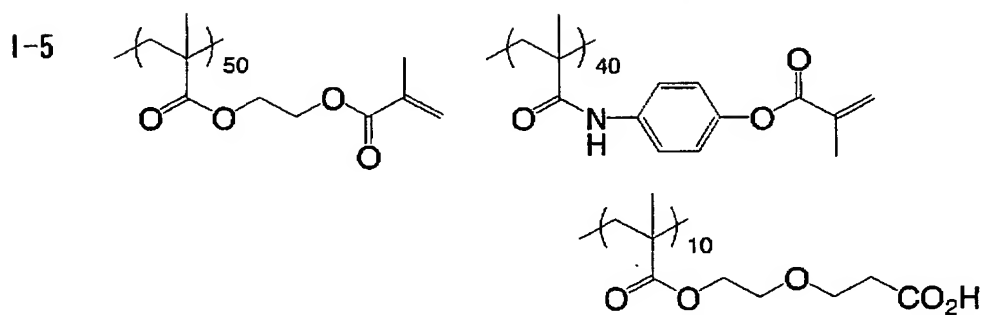
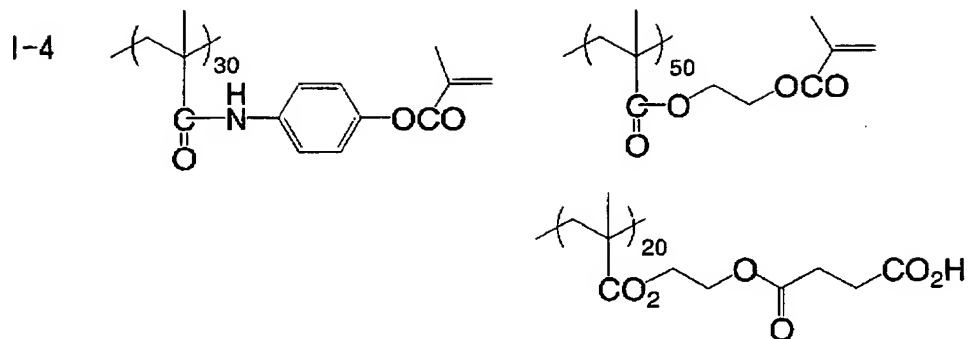
【0017】

【化 2】



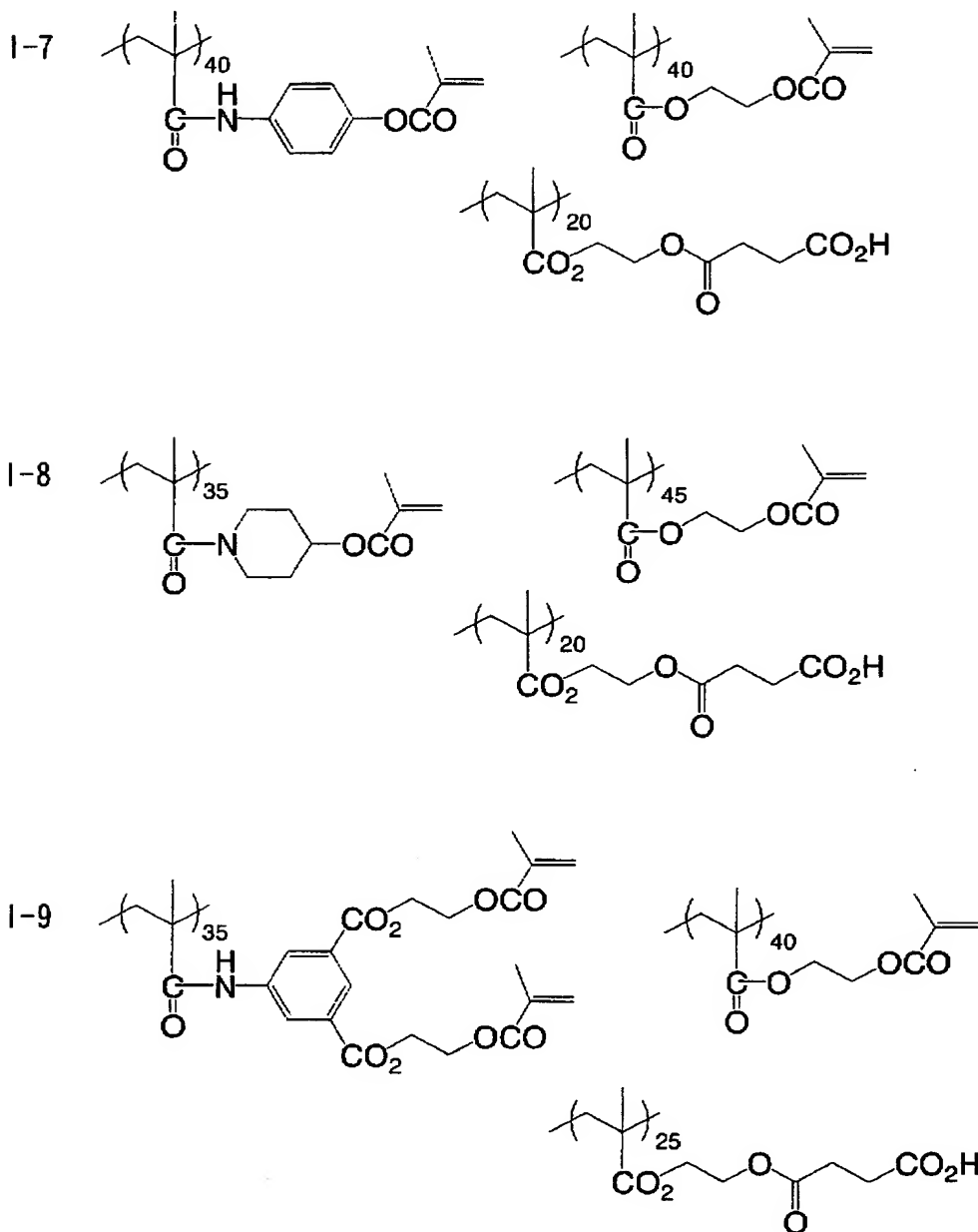
【0018】

【化 3】



【0019】

【化 4】



【0020】

本発明で使用されるバインダーポリマーは1種のみを用いても2種以上を混合して用いてもよい。これらポリマーは、感光性組成物の全固形分に対し20～95質量%、好ましくは30～90質量%の割合で添加される。添加量が20質量%未満の場合は、硬化性に劣り、例えば、画像形成材料に使用して画像形成した

際、画像部の強度が不足する。また添加量が95質量%を越える場合にも硬化性が低下し、画像形成されない。

また、本発明の感光性組成物において、後述する(B)成分であるラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と(A)バインダーポリマーとの含有比は、重量比で1/9～7/3の範囲とするのが好ましく、3/7～7/3の範囲がより好ましく、4/6～6/4の範囲とするのが特に好ましい。

【0021】

本発明の赤外線感光性組成物には、前記(A)バインダーポリマーに加えて、(B)重合性化合物、(C)赤外線吸収剤、及び、(D)光又は熱によりラジカルを発生する化合物を含有する。これらの構成成分について順次説明する。

【0022】

[(B) 重合性化合物]

本発明に使用される重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。この様な化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いる事ができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)や、そのエステル類、アミド類があげられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基や、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。

【0023】

また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カル

ボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

【0024】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルである重合性化合物であるアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、イタコン酸エステル、クロトン酸エステル、イソクロトン酸エステル、マレイン酸エステルの具体例は、特開2001-133969号公報の段落番号[0037]～[0042]に記載されており、これらを本発明にも適用することができる。

【0025】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926号公報、特公昭51-47334号公報、特開昭57-196231号公報に記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号公報、特開昭59-5241号公報、特開平2-226149号公報に記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報に記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

【0026】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレン構造を有するものをあげることができる。

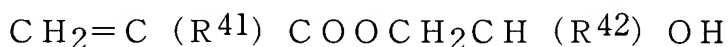
【0027】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加

重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式(II)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0028】

一般式 (II)



(ただし、 R^{41} 及び R^{42} は、H又は CH_3 を示す。)

【0029】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号の各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417、特公昭62-39418号の各公報に記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

【0030】

更に、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号の各公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いても良い。

【0031】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号の各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号の各公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300~308ページ

（1984年）に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0032】

なお、用いられる重合性化合物が、その分子内に酸性基を有する場合、そこに含有される酸性基のモル分率も感光性組成物の膜の酸価を決定するファクターとなることも留意しなければならない。

【0033】

これらの重合性化合物について、どのような構造を用いるか、単独で使用するか併用するか、添加量はどうかといった、使用方法の詳細は、最終的な感光性組成物の性能設計にあわせて、任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上がこのましい。また、画像記録材料として用いた場合の画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものが良く、さらに、異なる官能数・異なる重合性基を有する化合物（例えば、アクリル酸エステル系化合物、メタクリル酸エステル系化合物、スチレン系化合物等）を組み合わせることで、感光性と強度の両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や、疎水性の高い化合物は感度や膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましく無い場合がある。また、記録層中の他の成分（例えばバインダーポリマー、開始剤、着色剤等）との相溶性、分散性に対しても、ラジカル重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上化合物の併用によって、相溶性を向上させうることがある。また、支持体、オーバーコート層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。画像記録層中のラジカル重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましく無い相分離が生じたり、画像記録層の粘着性による製造工程上の問題（例えば、記録層成分の転写、粘着に由来する製造不良）や、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点から、重合性化合物の好ましい配合比は、多くの場合、組成物全成分に対して5～80質量%、好ましくは20～75質量%である。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。

そのほか、重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、さらに場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

【0034】

[(C) 赤外線吸収剤]

本発明の感光性組成物の主たる目的は、赤外線を発するレーザで画像記録する画像記録材料の記録層に適用することである。このため、本発明の感光性組成物には赤外線吸収剤を用いることが必須である。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長 760 nm から 1200 nm に吸収極大を有する染料又は顔料である。

【0035】

染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和 45 年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

【0036】

好ましい染料としては、例えば、特開昭 58-125246 号、特開昭 59-84356 号、特開昭 59-202829 号、特開昭 60-78787 号等の各公報に記載されているシアニン染料、特開昭 58-173696 号、特開昭 58-181690 号、特開昭 58-194595 号等の各公報に記載されているメチン染料、特開昭 58-112793 号、特開昭 58-224793 号、特開昭 59-48187 号、特開昭 59-73996 号、特開昭 60-52940 号、特開昭 60-63744 号等の各公報に記載されているナフトキノン染料、特開昭 58-112792 号公報等に記載されているスクアリリウム色素、英国特許 434, 875 号明細書に記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0037】

また、米国特許第 5, 156, 938 号明細書記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第 3, 881, 924 号明細書記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭 57-142645 号公報（米国特許第 4, 327, 169 号明細書）記載のトリメチンチオピリリウム塩、特開昭 58-181051 号、同 58-220143 号、同 59-41363 号、同 59-84248 号、同 59-84249 号、同 59-146063 号、同 59-146061 号の各公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭 59-216146 号公報に記載のシアニン色素、米国特許第 4, 283, 475 号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平 5-13514 号公報、同 5-19702 号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

また、染料として好ましい別の例として、米国特許第 4, 756, 993 号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

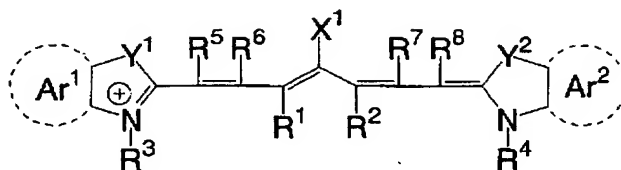
【0038】

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。さらに、シアニン色素が好ましく、特に下記一般式（III）で示されるシアニン色素が最も好ましい。

【0039】

【化 5】

一般式（III）



【0040】

前記一般式（III）中、 X^1 は、ハロゲン原子、 X^2-L^1 または NL^2L^3 を示す

。ここで、 X^2 は酸素原子または、硫黄原子を示し、 L^1 は、炭素原子数1～12の炭化水素基を示し、 L^2 及び L^3 はそれぞれ独立に炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。記録層塗布液の保存安定性から、 R^1 および R^2 は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、 R^1 と R^2 とは互いに結合し、5員環または6員環を形成していることが特に好ましい。

【0041】

Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。

Y^1 、 Y^2 は、それぞれ同じでも異なっても良く、硫黄原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^3 、 R^4 は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 Z^{1-} は、対アニオンを示す。ただし、 $R^1 \sim R^8$ のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、 Z^{1-} は必要ない。好ましい Z^{1-} は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、およびアリアルスルホン酸イオンである。

【0042】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(III)で示されるシアニン色素の具体例としては、特開2001-133969号公報の段落番号[0017]～[0019]に記載されたものを挙げることができる。

【0043】

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

【0044】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンプラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンプラックである。

【0045】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0046】

顔料の粒径は $0.01\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満のときは分散物の画像感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\mu\text{m}$ を越えると画像感光層の均一性の点で好ましくない。

【0047】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0048】

これらの赤外線吸収剤は、本発明の感光性組成物を画像記録材料の記録層として用いるときは、他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。これをネガ型平版印刷版原版の感光層として作成した際に、感光層の波長760nm～1200nmの範囲における吸収極大での光学濃度が、0.1～3.0の間にあることが好ましい。この範囲をはずれた場合、感度が低くなる傾向がある。光学濃度は前記赤外線吸収剤の添加量と記録層の厚みとにより決定されるため、所定の光学濃度は両者の条件を制御することにより得られる。記録層の光学濃度は常法により測定することができる。測定方法としては、例えば、透明、或いは白色の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの記録層を形成し、透過型の光学濃度計で測定する方法、アルミニウム等の反射性の支持体上に記録層を形成し、反射濃度を測定する方法等が挙げられる。

【0049】

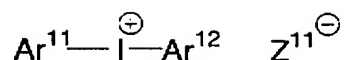
〔(D) 光又は熱によりラジカルを発生する化合物〕

本発明において好適に用いられるラジカルを発生する化合物としては、オニウム塩が挙げられ、具体的には、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩である。これらのオニウム塩は酸発生剤としての機能も有するが、前記(B)ラジカル重合性化合物と併用する際には、ラジカル重合の開始剤として機能する。本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式(IV)～(VI)で表されるオニウム塩である。

【0050】

【化6】

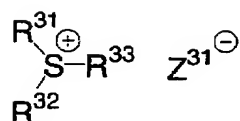
一般式 (IV)



一般式 (V)



一般式 (VI)



【0051】

一般式 (IV) 中、 Ar^{11} と Ar^{12} は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 Z^{11-} はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

【0052】

一般式 (V) 中、 Ar^{21} は、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、炭素原子数12個以下のアリールオキシ基、炭素原子数12個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のアリールアミノ基、又は炭素原子数12個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。 Z

21-は Z11-と同義の対イオンを表す。

【0053】

一般式 (VI) 中、R³¹、R³²及び R³³は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基が挙げられる。Z³¹-は Z11-と同義の対イオンを表す。

【0054】

本発明において、好適に用いることのできるオニウム塩の具体例としては、特開 2001-133969 号公報 (特願平 11-310623 号明細書) の段落番号 [0030] ~ [0033] に記載されたものを挙げることができる。

【0055】

本発明において用いられるオニウム塩は、極大吸収波長が 400 nm 以下であることが好ましく、更に 360 nm 以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、平版印刷版原版の取り扱いを白灯下で実施することができる。

【0056】

本発明においてラジカル発生剤としてのオニウム塩は、感光性組成物の全固形分に対し 0.1 ~ 50 質量%、好ましくは 0.5 ~ 30 質量%、特に好ましくは 1 ~ 20 質量%の割合で添加することができる。添加量が 0.1 質量%未満であると感度が低くなり、また 50 質量%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生する。これらのオニウム塩は、1 種のみを用いても良いし、2 種以上を併用しても良い。また、これらのオニウム塩は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

また、トリアジン化合物をラジカル発生剤 (ラジカル重合開始剤) として用いてもよい。この場合、赤外線を吸収した赤外線吸収剤からの電子移動により、ラジカルが発生する。本発明に好適に用いられるトリアジン化合物としては、特開平 4-122935 号公報に記載の化合物が挙げられ、また、添加量は、感光性組成物に対して、0.5 ~ 30 質量%程度であることが好ましい。

【0057】

[その他の成分]

本発明の感光性組成物には、さらに必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、この感光性組成物を画像記録材料に適用する場合には、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等、及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料も好適に用いることができる。

【0058】

これらの着色剤は、画像記録材料に用いた場合、画像形成後の画像部と非画像部の区別をつきやすくするために有用である。なお、添加量は、組成物全固形分に対し、0.01～10質量%の割合である。

【0059】

また、本発明においては、感光性組成物の調製中あるいは保存中においてラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の質量に対して約0.01質量%～約5質量%が好ましい。また必要に応じて、酸素によ

る重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.1質量%～約10質量%が好ましい。

【0060】

また、本発明における感光層塗布液中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号や特開平3-208514号に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号、特開平4-13149号に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

【0061】

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0062】

両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、N-テトラデシル-N,N-ベタイン型（例えば、商品名アモーゲンK、第一工業（株）製）等が挙げられる。

【0063】

上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の感光層塗布液中に占める割合は、0.05～15質量%が好ましく、より好ましくは0.1～5質量%である。

【0064】

その他、目的に応じて密着向上剤、現像改良剤、紫外線吸収剤、スベリ剤等の添加剤を好適に配合することができる。

【0065】

さらに、本発明に係る感光層塗布液中には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタ

ル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられる。

【0066】

本発明の感光性組成物を用いて平版印刷版原版を製造するには、通常、感光層塗布液に必要な上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布すればよい。ここで使用する溶媒としては、ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独又は混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50質量%である。

【0067】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の感光層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、平版印刷版原版についていえば一般的に0.5～5.0 g/m²が好ましい。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像記録の機能を果たす感光層の皮膜特性は低下する。

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

【0068】

本発明に係る感光層塗布液には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全感光層の材料固形分中0.01～1質量%、さらに好ましくは0.05～0.5質量%である。

【0069】

[支持体]

本発明の感光性組成物を用いたネガ型画像記録材料は、前記感光層を支持体上に塗布して形成される。ここで用い得る支持体としては、寸度的に安定な板状物であれば特に制限はなく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙又はプラスチックフィルム等が例示される。

好ましい支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が挙げられる。

【0070】

本発明の感光性組成物を用いた画像記録材料を平版印刷版原版として使用する場合、用いる支持体としては、軽量で表面処理性、加工性、耐食性に優れたアルミニウム板を使用することが好ましい。この目的に供されるアルミニウム材質としては、JIS 1050材、JIS 1100材、JIS 1070材、Al-Mg系合金、Al-Mn系合金、Al-Mn-Mg系合金、Al-Zr系合金、Al-Mg-Si系合金などが挙げられる。

【0071】

好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む前記の如き合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は10質量%以下である。アルミニウム板としては、純アルミニウムが好ましいが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように、アルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく

、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。
前記アルミニウム板の厚みとしては、およそ0.1～0.6mm程度が好ましく、0.15～0.4mmがより好ましく、0.2～0.3mmが特に好ましい。

【0072】

前記アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法がある。

【0073】

このように粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理および中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。陽極酸化による、陽極酸化皮膜の量は、 1.0 g/m^2 以上が好ましい。陽極酸化皮膜の量が、 1.0 g/m^2 未満の場合には、耐刷性が不十分であったり、平版印刷版として用いた場合には、非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなることがある。前記陽極酸化処理を施された後、前記アルミニウムの表面は、必要に応じて親水化処理が施される。

【0074】

また、このようなアルミニウム支持体は陽極酸化処理後に有機酸またはその塩による処理または、感光層塗布の下塗り層を適用して用いることができる。

【0075】

なお支持体と感光層との密着性を高めるための中間層を設けてもよい。密着性の向上のためには、一般に中間層は、ジアゾ樹脂や、例えばアルミニウムに吸着するリン酸化合物等からなっている。中間層の厚さは任意であり、露光した時に、上層の感光層と均一な結合形成反応を行い得る厚みでなければならない。通常

、乾燥固体で約 $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ の塗布割合がよく、 $5 \sim 40 \text{ mg/m}^2$ が特に良好である。中間層中におけるジアゾ樹脂の使用割合は、 $30 \sim 100\%$ 、好ましくは $60 \sim 100\%$ である。

【0076】

支持体表面に以上のような処理或いは、下塗りなどが施された後、支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては特開平5-45885号公報記載の有機高分子化合物および特開平6-35174号記載の有機または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好ましく用いられる。

【0077】

平版印刷版用支持体として好ましい特性としては、中心線平均粗さで $0.10 \sim 1.2 \mu\text{m}$ である。 $0.10 \mu\text{m}$ より低いと感光層と密着性が低下し、著しい耐刷の低下を生じてしまう。 $1.2 \mu\text{m}$ より大きい場合、印刷時の汚れ性が悪化してしまう。さらに支持体の色濃度としては、反射濃度値として $0.15 \sim 0.65$ であり、 0.15 より白い場合、画像露光時のハレーションが強すぎ画像形成に支障をきたしてしまい、 0.65 より黒い場合、現像後の検版作業において画像が見難く、著しく検版性が悪いものとなってしまう。

【0078】

以上のようにして、所定の処理を行って得られた支持体上に、先に述べた感光層さらには、表面保護層、バックコート層等の他の任意の層を形成することで、本発明の感光性組成物を用いたネガ型画像記録層（以下、適宜、感光層と称する）を有する平版印刷版原版を得ることができる。本発明に係るこの平版印刷版原版は、赤外線レーザーにより画像記録を行われる。また、紫外線ランプやサーマルヘッドによる熱的な記録も可能である。

本発明においては、波長 760 nm から 1200 nm の赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーにより画像露光されることが好ましい。レーザーの出力は 100 mW 以上が好ましく、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザーデバイスを用いることが好ましい。また、1画素あたりの露光時間は $20 \mu\text{秒}$ 以内であることが好ましい。記録材料に照射されるエネルギーは $10 \sim 300 \text{ mJ/c}$

m^2 であることが好ましい。露光のエネルギーが低すぎると画像記録層の硬化が十分に進行せず、本発明の規定する不溶化率を達成しえないことがある。また、露光のエネルギーが高すぎると画像記録層がレーザーアブレーションされ、画像が損傷することがある。

【0079】

本発明における露光は光源の光ビームをオーバーラップさせて露光することができる。オーバーラップとは副走査ピッチ幅がビーム径より小さいことをいう。オーバーラップは、例えばビーム径をビーム強度の半値幅（FWHM）で表わしたとき、FWHM／副走査ピッチ幅（オーバーラップ係数）で定量的に表現することができる。本発明ではこのオーバーラップ係数が0.1以上であることが好ましい。

【0080】

本発明に使用する露光装置の光源の走査方式は特に限定はなく、円筒外面走査方式、円筒内面走査方式、平面走査方式などを用いることができる。また、光源のチャンネルは単チャンネルでもマルチチャンネルでもよいが、円筒外面方式の場合にはマルチチャンネルが好ましく用いられる。

【0081】

本発明に係る画像記録材料を適用した平版印刷版の現像、製版に用いられる現像液及び補充液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。

例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、

ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。

【0082】

これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素 SiO_2 とアルカリ金属酸化物 M_2O の比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004号公報、特公昭57-7427号公報に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0083】

自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量のPS版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。

好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤があげられる。更に現像液及び補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

上記現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷版として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【0084】

自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽とスプレー装置とからなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロール等

によって印刷用版材を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、電気伝導度をセンサーにて感知し、自動的に補充することもできる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。本発明の方法によれば、経時的な炭酸ガスによる現像性の低下や現像液に起因する耐刷性の低下の懸念がないため、これらの自動現像機のいずれにも本発明の方法を好適に適用することができる。

【0085】

以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。

平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

【0086】

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布等が適用される。また、塗布した後でスキージ又はスキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。整面液の塗布量は一般に0.03～0.8 g/m²（乾燥重量）が適当である。

【0087】

整面液が塗布された平版印刷版は、必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（例えば、富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：BP-1300）等で高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180～300℃の範囲で1～20分の範囲が好ましい。

【0088】

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引き等の

従来行なわれている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。

【0089】

本発明の感光性組成物を画像記録層に用いた平版印刷版は、オフセット印刷機等につけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0090】

【実施例】

以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例 1～3、比較例 1、2)

[支持体の作成]

<アルミニウム板>

Si : 0.06 質量%、Fe : 0.30 質量%、Cu : 0.001 質量%、Mn : 0.001 質量%、Mg : 0.001 質量%、Zn : 0.001 質量%、Ti : 0.03 質量%を含有し、残部はAlと不可避不純物のアルミニウム合金を用いて溶湯を調製し、溶湯処理およびろ過を行った上で、厚さ500mm、幅1200mmの鋳塊をDC鋳造法で作成した。表面を平均10mmの厚さで面削機により削り取った後、550℃で、約5時間均熱保持し、温度400℃に下がったところで、熱間圧延機を用いて厚さ2.7mmの圧延板とした。更に、連続焼鈍機を用いて熱処理を500℃で行った後、冷間圧延で、厚さ0.24mmに仕上げ、JIS 1050材のアルミニウム板を得た。このアルミニウム板を幅1030mmにした後、以下に示す表面処理に供した。

【0091】

<表面処理>

表面処理は、以下の(a)～(j)の各種処理を連続的に行うことにより行った。なお、各処理および水洗の後にはニップローラで液切りを行った。

【0092】

(a) 機械的粗面化処理

図1に示したような装置を使って、比重1.12の研磨剤（パミス）と水との懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的粗面化処理を行った。図1において、1はアルミニウム板、2および4はローラ状ブラシ、3は研磨スラリー液、5、6、7および8は支持ローラである。研磨剤の平均粒径は $30\mu\text{m}$ 、最大粒径は $100\mu\text{m}$ であった。ナイロンブラシの材質は6・10ナイロン、毛長は45mm、毛の直径は0.3mmであった。ナイロンブラシは $\phi 300\text{mm}$ のステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは3本使用した。ブラシ下部の2本の支持ローラ（ $\phi 200\text{mm}$ ）の距離は300mmであった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して7kWプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。ブラシの回転数は200rpmであった。

【0093】

(b) アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板をカセイソーダ濃度2.6質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%、温度70℃の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を $10\text{g}/\text{m}^2$ 溶解した。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0094】

(c) デスマット処理

温度30℃の硝酸濃度1質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。デスマット処理に用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的粗面化処理を行う工程の廃液を用いた。

【0095】

(d) 電気化学的粗面化処理

60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸10.5g/L水溶液（アルミニウムイオンを5g/L、

アンモニウムイオンを0.007質量%含む。)、液温50℃であった。交流電源波形は図2に示した波形であり、電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。使用した電解槽は図3に示すものを使用した。

電流密度は電流のピーク値で30A/dm²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で220C/dm²であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0096】

(e) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を32℃で行い、アルミニウム板を0.50g/m²溶解し、前段の交流を用いて電気化学的粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0097】

(f) デスマット処理

温度30℃の硫酸濃度15質量%水溶液(アルミニウムイオンを4.5質量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。デスマット処理に用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的粗面化処理を行う工程の廃液を用いた。

【0098】

(g) 電気化学的粗面化処理

60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、塩酸5.0g/L水溶液(アルミニウムイオンを5g/L含む。)、温度35℃であった。交流電源波形は図2に示した波形であり、電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的粗面化処理を

行った。補助アノードにはフェライトを用いた。使用した電解槽は図3に示すものを使用した。

電流密度は電流のピーク値で 25 A/dm^2 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 50 C/dm^2 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0099】

(h) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度 26 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量% の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を 32°C で行い、アルミニウム板を 0.10 g/m^2 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0100】

(i) デスマット処理

温度 60°C の硫酸濃度 25 質量% 水溶液（アルミニウムイオンを 0.5 質量% 含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

【0101】

(j) 陽極酸化処理

図4に示す構造の陽極酸化装置を用いて陽極酸化処理を行い、平版印刷版用支持体を得た。第一および第二電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも、硫酸濃度 170 g/L （アルミニウムイオンを 0.5 質量% 含む。）、温度 38°C であった。その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は 2.7 g/m^2 であった。

【0102】

[下塗り]

次に、このアルミニウム支持体の下記下塗り液をワイヤーバーにて塗布し、温風式乾燥装置を用いて 90°C で 30 秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は 10 mg/

m²であった。

【0103】

<下塗り液>

- ・エチルアクリレートと2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパン
スルホン酸ナトリウム塩のモル比75:15の共重合体 0.1 g
- ・2-アミノエチルホスホン酸 0.1 g
- ・メタノール 50 g
- ・イオン交換水 50 g

【0104】

[感光層]

次に、下記感光層塗布液[P-1]を調整し、上記の下塗り済みのアルミニウム板にワイヤーバーを用いて塗布した。乾燥は、温風式乾燥装置にて125℃で27秒間行い、平版印刷版原版を得た。乾燥後の被覆量は1.2~1.3 g/m²の範囲内、水に対する接触角は92°、サファイヤ針(R:1 mm)に対する動摩擦係数は0.14であった。

<感光層塗布液[P-1]>

- ・赤外線吸収剤(IR-1) 0.08 g
- ・重合開始剤(OS-1) 0.34 g
- ・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 1.00 g
- ・表1に示すバインダー 1.00 g
- ・エチルバイオレットのクロライド塩 0.04 g
- ・フッ素系界面活性剤(W-1) 0.03 g
- ・ステアロイルメチルアミド 0.06 g
- ・メチルエチルケトン 1.4 g
- ・メタノール 6.5 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 1.4 g

【0105】

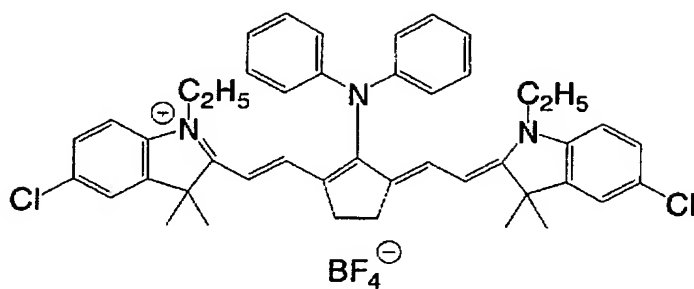
上記感光層塗布液に用いた赤外線吸収剤(IR-1)、重合開始剤(OS-1)、フッ素系界面活性剤(W-1)及び、比較例に用いたバインダー(比較1)

、(比較2)の構造を以下に示す。

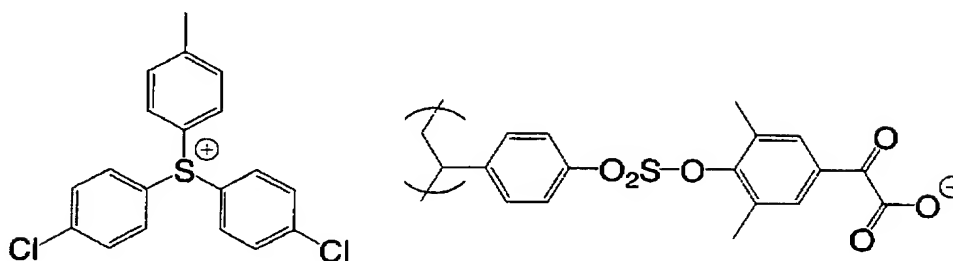
【0106】

【化7】

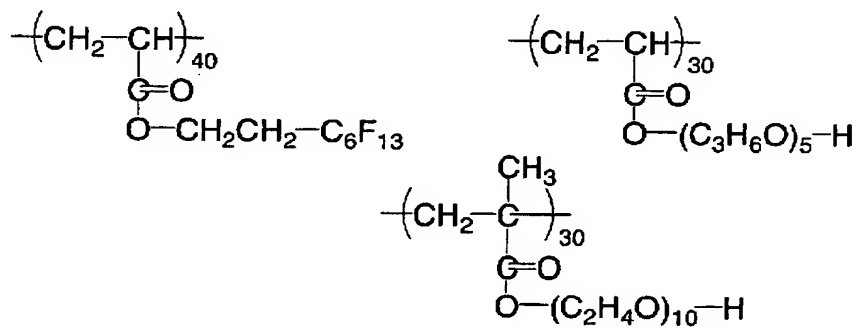
赤外吸収剤 (IR-1)



重合開始剤 (OS-1)



フッ素系界面活性剤 (W-1)

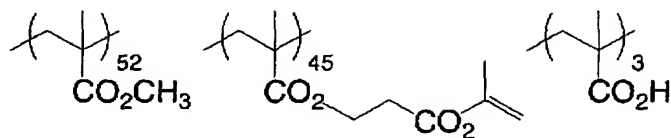


【0107】

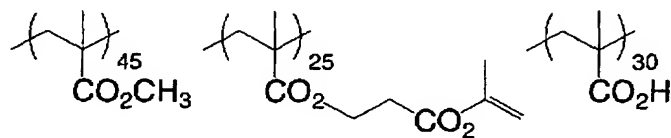
【化 8】

バインダー

比較 1



比較 2



【0108】

〔評価〕

＜露光＞

得られたネガ型平版印刷版原版を、水冷式 40 W 赤外線半導体レーザーを搭載した Cre o 社製 Trendsetter 3244 VFS にて、解像度 175 l p i の画像を、出力 9 W、外面ドラム回転数 210 r p m、版面エネルギー 100 m J / c m²、解像度 2400 d p i の条件で露光した。

【0109】

＜膜の酸価の測定＞

本実施例における感光層（膜）の酸価を以下のようにして測定した。感光層塗布液中において酸性基を有する化合物（バインダーポリマー）の質量と、感光層に含有される酸性基を有する化合物の酸価をもとに、「酸性基を有する化合物の質量と酸価の積の合計」を「膜の固形分質量」で割った計算値から、膜の酸価を求めた。なお、酸性基を有する化合物の酸価は、この化合物を M F G と水の比が化合物 0.1 g に対して、それぞれ 54 m l、6 m l となるように調製した混合物を 0.1 N の N a O H 水溶液によりビューレットで中和滴定し、化合物 1 g の中和に必要とした N a O H のモル量として求めた。なお、p H 測定には、東亜電波工業社製 p H メーター（H M - 26 S）を使用した。結果を下記表 1 に併記す

る。

【0110】

<現像処理>

露光後、富士写真フイルム（株）製自動現像機LP940Hを用い30℃20秒の条件で現像処理した。現像液は、同社製DV-2の1：4水希釈水を用い、フィニッシャーは、同社製FP-2Wの1：1水希釈液を用いた。

【0111】

(1) 印刷性能

得られた平版印刷版を、小森コーポレーション（株）製印刷機リスロンを用いて印刷し、非画像部の汚れと耐刷性能を評価した。結果を表1に示す。

【0112】

【表1】

	バインダー	膜の酸価	非画像部の汚れ	耐刷性
比較例1	比較1	0.1	×	10万枚
実施例1	I-1	0.24	○	10万枚
実施例2	I-5	0.35	○	10万枚
実施例3	I-7	0.62	○	10万枚
比較例2	比較2	1	○	3万枚

【0113】

表1から明らかなように、膜の酸価が0.15mmol/g以上0.8mmol/g以下である本発明の実施例1～3の平版印刷版原版は、印刷時の非画像部の汚れがなく、耐刷性能に優れていることがわかる。これに対し、特定のカルボン酸基をアルカリ可溶性基として有さず、アルカリ可溶性の構造単位の導入量のみが異なる比較1及び比較2のバインダーポリマーを用いた比較例の平版印刷版原版は、膜の酸価が低すぎる比較例1では、非画像部に汚れが発生してしまい、膜の酸価が高すぎる比較例2は、耐刷性が著しく低下していることがわかった。

【0114】

【発明の効果】

本発明の赤外線感光性組成物は、赤外線レーザーによる硬化性に優れ、コンピューター等のデジタルデータから直接記録可能なネガ型平版印刷版原版の記録層として有用であり、且つ、その分野への適用において耐刷性と非画像部の汚れ性の双方に優れ、高画質の画像を形成するという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係る平版印刷版用支持体の作成における機械粗面化処理に用いられるブラシグレイニングの工程の概念を示す側面図である。

【図 2】 本発明に係る平版印刷版用支持体の作成における電気化学的粗面化処理に用いられる交番波形電流波形図の一例を示すグラフである。

【図 3】 本発明に係る平版印刷版用支持体の作成における交流を用いた電気化学的粗面化処理におけるラジアル型セルの一例を示す側面図である。

【図 4】 本発明に係る平版印刷版用支持体の作成における陽極酸化処理に用いられる陽極酸化処理装置の概略図である。

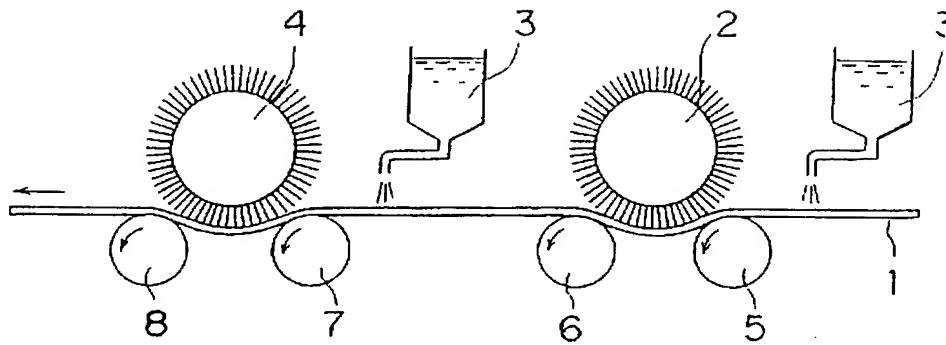
【符号の説明】

- 1 アルミニウム板
- 2、4 ローラ状ブラシ
- 3 研磨スラリー液
- 5、6、7、8 支持ローラ
- 11 アルミニウム板
- 12 ラジアルドラムローラ
- 13 a、13 b 主極
- 14 電解処理液
- 15 電解液供給口
- 16 スリット
- 17 電解液通路
- 18 補助陽極
- 19 a、19 b サイリスタ
- 20 交流電源
- 40 主電解槽

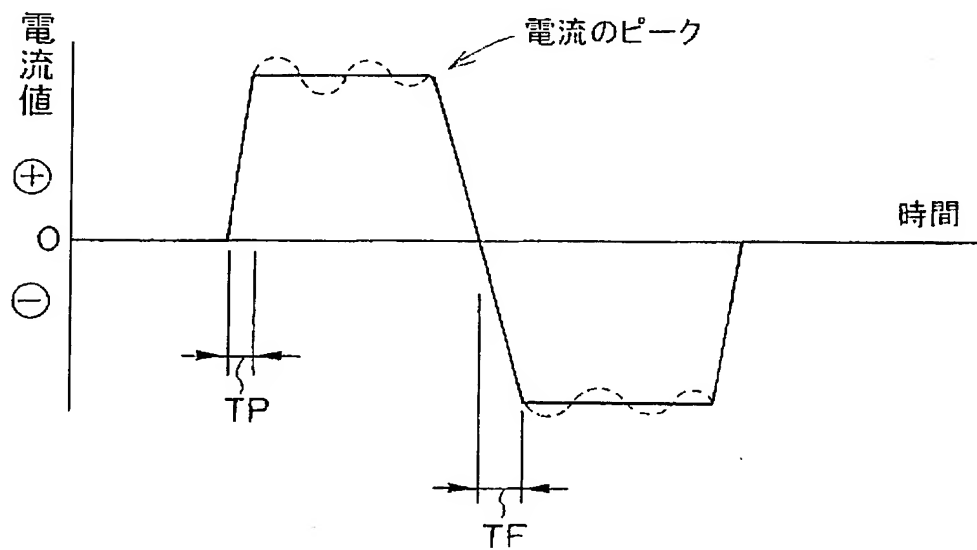
- 5 0 補助陽極槽
- 4 1 0 陽極酸化処理装置
- 4 1 2 給電槽
- 4 1 4 電解処理槽
- 4 1 6 アルミニウム板
- 4 1 8、4 2 6 電解液
- 4 2 0 給電電極
- 4 2 2、4 2 8 ローラ
- 4 2 4 ニップローラ
- 4 3 0 電解電極
- 4 3 2 槽壁
- 4 3 4 直流電源

【書類名】 図面

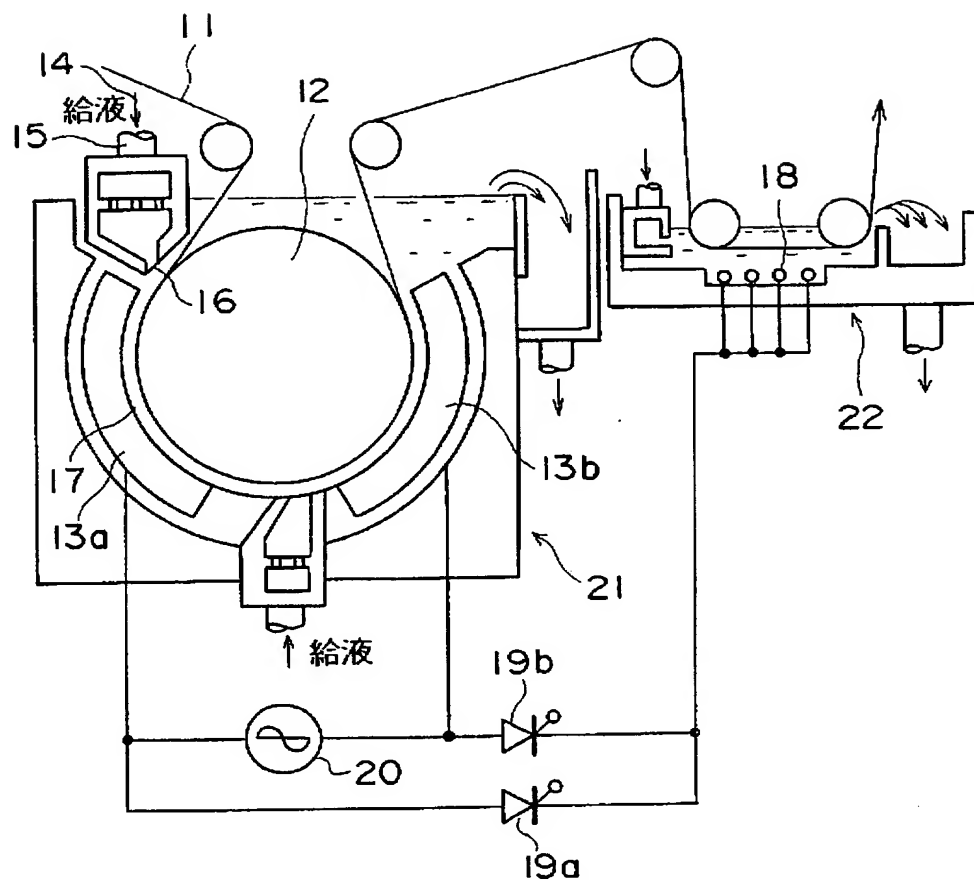
【図 1】



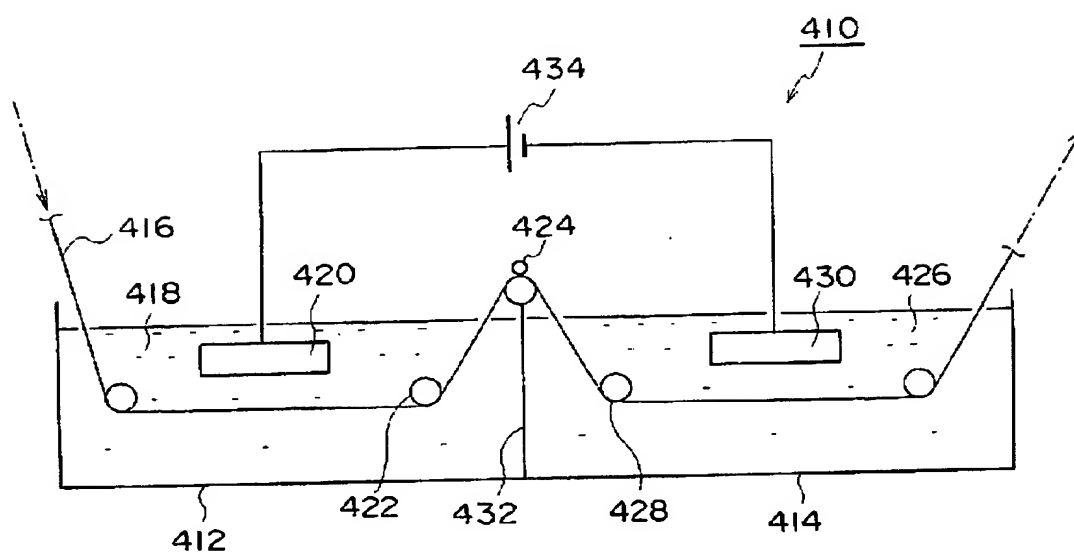
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 赤外線レーザーによる硬化性に優れ、コンピューター等のデジタルデータから直接記録可能なネガ型平版印刷版原版の記録層として有用であり、且つ、その分野への適用において耐刷性と非画像部の汚れ性の双方に優れ、高画質の画像を形成しうる赤外線感光性組成物を提供する。

【解決手段】 (A) バインダーポリマー、(B) 重合性化合物、(C) 赤外吸収剤、及び、(D) 光又は熱によりラジカルを発生する化合物を含有し、製膜したときの膜の酸価が 0.15 mmol/g 以上 0.8 mmol/g 以下であることを特徴とする。この (A) バインダーポリマーとしては、分子内に特定構造のカルボン酸基をアルカリ可溶性基として有する構造単位を含有するポリマーが好ましい。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 8 7 6 1 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社